

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Br. Rozanski auch die *o*-Nitro-*p*-toluylsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, — und dass wir bemüht sind aus der Homoanthranilsäure die Homophthalsäure darzustellen.

Lwów, den 20. April 1888.

Allgemeines chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

### 273. Andrew Barr: Ueber die Darstellung von Nitraminen aus Nitrophenolen.

(Eingegangen am 19. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ueberführung des Benzolphenols und seiner Homologen durch Ammoniak in Amine gelingt bekanntlich nur bei hoher Temperatur und unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen.

Viel reactionsfähiger verhalten sich dem Ammoniak gegenüber, wie schon vor längerer Zeit ermittelt worden ist, die Alkyläther der meisten nitrirten Phenole<sup>1)</sup> — und es scheint das Reactionsvermögen, wenigstens im Allgemeinen, mit der Zahl der Nitrogruppen zu wachsen.

V. Merz und Chr. Ris<sup>2)</sup> haben nun gefunden, dass das *o*- und *p*-Nitrophenol beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak direct in das *o*- und *p*-Nitranilin übergehen und zwar mit Ausbeuten, welche denjenigen aus den Aethern der obigen Phenole keineswegs nachstehen.

Ganz ebenso verhält sich zum Ammoniak nach Witt<sup>3)</sup> das  $\alpha$ -Dinitronaphthol.

Hr. Prof. V. Merz hat mich veranlasst zu untersuchen: in wie fern auch andere Nitrophenole der gleichen Metamorphose zugänglich sind? und ob nicht bei der Darstellung von Nitraminen in manchen Fällen auf die intermediäre, lästige Bereitung von Phenol-Alkyläthern verzichtet werden kann?

Ich wende mich zu den einzelnen Versuchen und gedenke in erster Linie der Einwirkung des Ammoniaks auf das:

$\alpha$ -Dinitrophenol ( $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$ ).

3 g des Dinitrophenols (käufliches Präparat vom Schmelzpunkt 120°) wurden mit 7 cem 27 procentigem Ammoniak 7 Stunden auf

<sup>1)</sup> Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 257.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1749.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2032.

170° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt eine rothe Flüssigkeit und rothe Nadeln. Diese erwiesen sich als in Wasser nahezu unlöslich. Die abfiltrirten und zerriebenen Krystalle wurden mit ammoniakhaltigem Wasser (behufs sicherer Bindung von allenfalls noch vorhandenem Dinitrophenol) und mit Aether geschüttelt, welcher sie vollständig löste. Der abgehobene, mit Chlorcalcium entwässerte, dann abdestillirte Aether hinterliess bräunlich-gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 175°, welche beim Umkrystallisiren lichtgelb wurden und nicht mehr veränderlich bei 176° schmolzen.

Der Schmelzpunkt des sog.  $\alpha$ -Dinitranilins ( $\text{NH}_2:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$ ) wird von Rudnew zu 175°, von Schaumann zu 182° angegeben.

Dass diese Substanz entstanden war, bestätigte die Bestimmung des Stickstoffgehalts.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	22.95	22.93 pCt.

Beim Erhitzen meines Präparats mit verdünnter Kalilauge trat unter Ammoniakentwicklung Lösung ein, aus welcher überschüssige Salzsäure reines, bei 114° schmelzendes  $\alpha$ -Dinitrophenol abschied.

Die ammoniakalische Mutterlauge vom rohen Dinitranilin im Versuchsrohr enthielt noch viel intactes Dinitrophenol — und sind daher bei einem zweiten Versuch wieder 3 g der Dinitroverbindung und 10 ccm 27 proc. Ammoniak länger und etwas höher, 16 Stunden auf 175°, erhitzt worden.

Der Rohrinhalt bestand jetzt aus gelbrother Flüssigkeit und einer dunkelbraunen krystallinischen Masse, welche sich in Aether bis an einen geringen kohleartigen Rückstand löste, übrigens nach dem beim ersten Versuch angewandten Verfahren verarbeitet wurde und sich auch wiederum als  $\alpha$ -Dinitranilin erwies.  $\alpha$ -Dinitrophenol war kaum mehr als in Spuren vorhanden.

Bei einem dritten Versuch mit 5 g Dinitrophenol, 20 ccm 27 procentigem Ammoniak und circa 10 stündigem Erhitzen auf 160° trat gar keine Reaction ein.

Die Ausbeute an mit Aether extrahirtem, übrigens schon nahezu reinem Dinitranilin betrug beim ersten Versuch 20, beim zweiten aber 60 pCt. vom Gewicht des Dinitrophenols. Und es empfiehlt sich also die im letzten Fall eingehaltene Versuchsdauer und Versuchstemperatur.

*m*-Nitro-*p*-kresol ( $\text{CH}_3:\text{OH}:\text{NO}_2 = 1:4:3$ ).

3 g des reinen Nitrokresols (Schmelzpunkt 33.5°) und 8 ccm 27 procentiges Ammoniak wurden 10 Stunden auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Versuchsrohrs bildete eine dunkelrothe, krystallinische Masse mit umgebender rother Flüssigkeit. Ich verarbeitete ihn nahezu

ebenso wie vordem das Product aus  $\alpha$ -Dinitrophenol. Der Rückstand des Auszugs mit Aether krystallisirte aus warmer concentrirter Essigsäure in kleinen, rothen Prismen, welche bei  $113\text{--}114^\circ$  und nach erneuter Krystallisation nun constant bei  $116^\circ$  schmolzen.

Dies ist der Schmelzpunkt des *m*-Nitro-*p*-toluidins ( $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:4:3$ ) und auch die übrigen Eigenschaften stimmen durchaus auf diesen Körper.

Stickstoffgehalt nach Voraussetzung.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
Stickstoff	18.42	18.68 pCt.

Da noch viel unverändertes Nitrokresol zugegen war (im ammoniakalisch-wässrigen Auszug der rohen Reactionsmasse), so habe ich 3 g Nitrokresol und 8 ccm 27 procentiges Ammoniak 16 Stunden auf  $180\text{--}190^\circ$  und bei einem dritten Versuche eben dieselbe Menge des Nitrokörpers mit 8 ccm 35 procentigem Ammoniak wiederum 16 Stunden auf  $170\text{--}180^\circ$  erhitzt.

Beim zweiten Versuch hatte sich ziemlich viel kohleartige Substanz gebildet, beim dritten aber nur sehr wenig. Druck im Versuchsrohr übereinstimmend Null. Nitrokresol bei jedem der Versuche nur noch spurweise vorhanden.

Die Ausbeute an *m*-Nitro-*p*-toluidin (Rückstand aus Aether vom Schmelzpunkt  $113^\circ$ ) belief sich beim ersten, resp. zweiten und dritten Versuch auf 30, 40 und 63 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrokresols.

Hiernach ergab sich das beste Resultat beim andauernden Erhitzen mit hochprocentigem Ammoniak nicht über  $180^\circ$ .

Dinitro-*o*-kresol ( $\text{CH}_3:\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:3:5$ ).

Bereitet aus *o*-Kresol in Eisessiglösung bei guter Kühlung mit concentrirter Salpetersäure. Schmelzpunkt  $86^\circ$ .

3 g des Dinitrokörpers und 10 ccm 27 proc. Ammoniak wurden 20 Stunden auf  $175\text{--}185^\circ$  erhitzt. Versuchsrohr enthält massenhaft rothe Nadeln in gelblichrother Flüssigkeit. Beim Durchschütteln mit Aether löste sich wenig. Die Krystalle wurden nun abfiltrirt, getrocknet und mit Xylol gekocht; sie gingen in Lösung und krystallisirten daraus beim Erkalten in gelben Prismen vom Schmelzpunkt  $208^\circ$ , welcher dem reinen 3:5-Dinitro-*o*-toluidin zukommt.

Stickstoffbestimmung.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$	Gefunden
Stickstoff	21.32	21.11 pCt.

Bei einem zweiten Versuche erhitzte ich wieder gleiche Substanzmengen 15 Stunden auf  $170^\circ$ . Aussehen des Rohrinhalts wie früher.

Die ammoniakalische Flüssigkeit enthielt hier, abweichend vom ersten Versuch, noch intactes Dinitrokresol. Verarbeitung der Reactionsmasse in Gleichem.

Ausbeute an reinem Dinitrotoluidin bei Versuch I 60, bei Versuch II 50 pCt. vom Gewicht des Dinitrokresols.

### Dinitroisobutylphenol.

Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Studer<sup>1)</sup> dargestellt und mit dem von ihm angegebenen Schmelzpunkt zu 93° erhalten.

Ich habe 3 g des Dinitrophenols mit 10 ccm 27 proc. Ammoniak 15 Stunden lang auf 175° erhalten. Druck im Versuchsrohr Null. Der Rohrinhalt bestand aus gelblich braunen Blättchen und gleichfarbiger Flüssigkeit. Beim wiederholten Durchschütteln mit Aether löste sich die feste Substanz bis an geringe Mengen eines kohleartigen Körpers. Der Aether wurde abdestillirt und die rückständige Substanz aus warmem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei ich federbartig gruppirte, schwach gelblichbraune Krystalle erhielt, welche bei 127° schmolzen und unschwer zu schönen gelben Nadeln noch mit demselben Schmelzpunkt sublimirten.

Das Analysenergebniss stimmte auf ein Dinitroisobutylanilin:  $C_6H_2(C_4H_9)(NO_2)_2(NH_2)$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	50.21	50.21 pCt.
Wasserstoff	5.44	5.65 »
Stickstoff	17.57	17.20 »

Die Amidodinitroverbindung löst sich leicht in Aether und in warmem Alkohol, aber auch bei Siedehitze nicht in Wasser. Sie ist relativ beständig. Beim Erhitzen derselben mit mässig verdünnten Mineralsäuren oder mit solcher Kalilauge bildete sich kein Ammoniak und fand eine Zersetzung nicht statt.

Die Ausbeute an nahezu reiner Amidodinitrosubstantz betrug 60 und bei einem andern, in fast gleicher Weise ausgeführten Versuch 66 pCt. vom Gewicht des Dinitroisobutylphenols.

Kleine Mengen dieses Körpers waren noch vorhanden und liessen sich in der ammoniakalischen Lösung aus dem Einschmelzrohr leicht nachweisen.

### Dinitroresorcin.

Der obige Nitrokörper ist durch Einwirkung von Salpetrigsäuredampf auf in Aether gelöstes Dinitrosoresorcin dargestellt worden.

Versuche mit je 3 g Dinitroresorcin und 10 ccm 27 procentigem Ammoniak ergaben, dass bei 5 stündigem Erhitzen auf 175° ganz

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 234.

überwiegend, auf  $160^{\circ}$  noch in hohem Betrage ein dunkler, kohleartiger Körper entsteht, ohne dass sich aber Druck im Versuchsrohr zeigt.

Der bei  $175^{\circ}$  gebildete Körper trat an kochenden Eisessig nur kleine, das Product von  $160^{\circ}$  aber relativ reichliche Mengen einer dunkelgelben Substanz ab, welche in Nadeln krystallisirte und viel höher schmolz als das Dinitroresorcin. Unverändertes Dinitroresorcin nicht aufzufinden.

Offenbar war die Temperatur auch von  $160^{\circ}$  noch zu hoch.

Ich habe daher 4 g Dinitroresorcin und 15 cem 27-procentiges Ammoniak 20 Stunden nur auf  $115^{\circ}$  erhitzt. Das Versuchsrohr umschloss einen broncefarbenen krystallinischen Körper und eine rothe Flüssigkeit. Letztere enthielt noch etwas intactes Dinitroresorcin. Die feste Substanz krystallisirte aus kochendem Eisessig leicht. Gewicht der Krystalle 2.5 g, d. i. 62 pCt. von demjenigen des Dinitroresorcins.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus concentrirter Essigsäure erhielt ich zu Büscheln vereinigte, licht gelbbraune Nadeln, welche nicht ohne Zersetzung gegen  $250^{\circ}$  schmolzen.

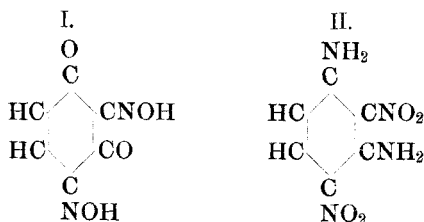
Der Stickstoffgehalt stimmte auf denjenigen nach der Formel  $C_6H_6N_4O_4$  für ein dinitrirtes Phenylendiamin.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Stickstoff	28.28	27.94	28.54 pCt.

Die obige Dinitrodiamidoverbindung wird von Alkohol, Aether oder Benzol nur sehr wenig und auch von kochendem Eisessig nicht gerade reichlich gelöst.

Concentrirte warme Salzsäure wirkt auf den Nitroamidokörper nicht ein, dagegen löste er sich in concentrirter warmer Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak, aber ohne dass Dinitroresorcin auftrat, insofern überschüssige Salzsäure keine Fällung hervorrief und Aether der sauren Flüssigkeit nichts entzog. Nähere Versuche noch ausstehend.

Nach H. v. Kostanecki<sup>1)</sup> besitzt das als Ausgangsmaterial in Betracht kommende Dinitroresorcin die Structurformel sub I, wonach dem correspondirenden Dinitrodiamidobenzol die sub II aufgeführte Formel zukommen muss.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3133.

Mit obiger Dinitrodiamidoverbindung vermuthlich isomer ist das von Nietzki und Hagenbach<sup>1)</sup> dargestellte Dinitrometaphenyldiamin, welches die Amido- und die Nitrogruppen in folgenden Orthostellungen:



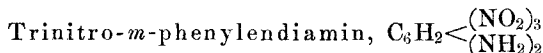
enthalten soll.

N. und H. Verbindung schmilzt gegen 300°, also um ca. 50° höher wie mein Präparat.

#### Trinitroresorcin.

Versuche zeigten, dass reines Trinitroresorcin und concentrirtes Ammoniak bei 190° noch kaum auf einander wirken; nach mehrstündigem Erhitzen auf 210° fand sich noch unverändertes Ammoniumsalz vor, aber daneben war viel kohleartige Substanz entstanden — und bei einer nur wenig höheren Temperatur griff diese Zersetzung vollständig durch, ohne dass übrigens im Versuchsrohr Druck auftrat.

Nach anderweitigen Erfahrungen war voranzusetzen, dass der Methyl- oder Aethyläther des Trinitroresorcins wohl leichter als dieses selbst mit Ammoniak reagiren und also in ein:



übergehen würden.

Ich habe den Diäthyläther des Trinitroresorcins aus dessen Silber-  
salz mit Jodäthyl dargestellt. Schmelzpunkt des Athers 120.5°, wie Stenhouse angiebt.

Durch alkoholisches Ammoniak ging der Diäthyläther sofort mit rother Farbe in Lösung. Nun wurde kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Die rothe Farbe schlug zunehmend ins Gelbe um und es schied sich ein gelbes, krystallinisches Pulver aus. Dieses konnte aus heisser concentrirter Essigsäure umkrystallisirt und so gereinigt werden.

Seine Analyse stimmte auf ein Trinitrophenylendiamin:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	29.63	30.08 pCt.
Wasserstoff	2.06	2.71 »
Stickstoff	28.80	28.54 »

Die Diamidotrinitroverbindung bildet kleine gelbe Krystallkörner. Sie schmilzt noch nicht bei 250° und verpufft über der Flamme auf Platinblech nur schwach. Durch die üblichen Solventien, nur mit Ausnahme des Eisessigs, wird der Nitroamidokörper fast gar nicht gelöst. Auch in Eisessig ist seine Löslichkeit nicht gross.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 334.

Verdünnte kochende Sodalösung wirkt auf das Trinitrophenylen-diamin unter Ammoniakentwicklung lösend ein.

Versetzt man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so präcipitirt reines Trinitroresorcin vom sofort normalen Schmelzpunkt 175°.

#### Pentamidobenzol.

Das Trinitrophenyldiamin wird beim Digeriren mit concentrirter Salzsäure und der berechneten Zinnsalzmenge unter schwacher Gelbfärbung und nur geringer Erwärmung vollständig gelöst. Durch bis zum Ueberschuss in die Lösung geleiteten Chlorwasserstoff wurden feine, weisse, zinnhaltige Nadeln abgeschieden, welche sich aber durch Aufnahme in wenig Wasser und erneute Fällung mit Chlorwasserstoff von allem Zinn befreien liessen. Die Krystalle sind an der Saugpumpe abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, über Aetzkali und schliesslich bei 100° getrocknet worden.

Das Analysenergebniss zeigte, dass ich eine Salzsäureverbindung des Pentamidobenzols,  $C_6H(NH_2)_5 \cdot 3HCl$ , in Händen hatte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	27.43	27.27 pCt.
Wasserstoff	5.34	5.79 »
Stickstoff	26.66	26.26 »
Chlor	40.57	40.47 »

Die reine Salzsäureverbindung bildet haarfeine, weisse Nadelchen; sie ist auch in kaltem Wasser ungemein leicht löslich, aber fast unlöslich in Alkohol und Aether.

An der Luft zersetzt sich die wässrige Lösung vollständig; sie färbt sich violett und scheidet später eine dunkle, anscheinend kohleartige Substanz aus. Eisenchlorid erzeugt gleichfalls Violettfärbung und fällt darauf einen dunklen Körper.

Versuche zur Isolirung des Pentamidobenzols scheiterten an dessen grosser Veränderlichkeit. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge oder Soda, so erfolgt fast sofort intensiv dunkelviolette Färbung und in nur kurzer Zeit bildet sich ein starker dunkler Niederschlag.

#### Pentacetylirtes Pentamidobenzol, $C_6H(NH \cdot C_2H_3O)_5$ .

Salzsaures Pentamidobenzol wurde mit Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt.

Nach wenigen Minuten begann die Bildung einer gelatinösen weissen Masse. Als alle Reaction vorüber war, wurde die Mischung erkalten gelassen und mit überschüssigem Wasser versetzt. Ich habe den ausgeschiedenen weissen Körper mit kochendem Wasser extrahirt,

an der Saugpumpe abfiltrirt, gut gewaschen, an der Luft und schliesslich bei 100° getrocknet.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_6H(NH \cdot C_2H_3O)_5$	Gefunden
Kohlenstoff	52.89	53.19 pCt.
Wasserstoff	5.80	6.13 »
Stickstoff	19.28	19.21 »

Das reine pentacetylrte Pentamidobenzol bildet ein weisses, amorphes, in Wasser und allen anderen üblichen Solventien so gut wie nicht lösliches Pulver.

Auf Bittermandelöl, Phenanthrenchinon, Benzil u. s. w. wirkt der Pentamidkörper unschwer ein und es entstehen zum Theil gut charakterisirte, krystallisirende Substanzen.

Leider ist es mir infolge anderweitiger Inanspruchnahme nicht möglich geworden, die Derivate des Dinitro- und Trinitrophenyldiamins und ihre Reactionsverhältnisse einlässlicher zu studiren.

### Z u s a m m e n f a s s u n g.

$\alpha$ -Dinitrophenol, *m*-Nitro-*p*-kresol, 3:5-Dinitro-*o*-kresol reagiren mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak bei 170—180° in der Art des *o*- und *p*-Mononitrophenols, also unter Bildung von *o-p*-Dinitranilin, *m*-Nitro-*p*-toluidin und 3:5-Dinitro-*o*-toluidin.

Das Dinitroisobutylphenol verwandelt sich unter gleichen Umständen in das noch nicht bekannte Dinitroisobutylanilin,  $C_6H_2(C_4H_9)(NO_2)_2(NH_2)$ . Dieser Körper bildet gelbe Krystallnadeln, schmilzt bei 127° und sublimirt leicht. Basische Eigenschaften beinahe Null.

Dinitroresorcin (Schmp. 143°) geht mit wässrigem Ammoniak schon wenig oberhalb 100° über in ein Dinitrophenyldiamin,  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$ . Die Nitroamidsubstanz krystallisirt in zu Büscheln vereinigten, lichtgelbbraunen Nadeln, schmilzt gegen 250°, löst sich spärlich in heissem Eisessig und so gut wie nicht in anderen Solventien.

Trinitroresorcin und concentrirtes Ammoniak sind bei 190° noch ohne Reaction; wenig höher, gegen 210°, entstand wie Kohle aussehende Substanz. Dagegen liefern der Aethyläther des Trinitroresorcins und alkoholisches Ammoniak schon bei Wasserbadtemperatur glatt das erwartete Trinitrophenyldiamin,  $C_6H(NO_2)_3(NH_2)_2$ . Kleine gelbe Krystallkörner. Schmelzen noch nicht bei 250°. Löslichkeit gering. Kochende Lauge entwickelt Ammoniak und regenerirt Trinitroresorcin.



Durch Reduction mit Zinnsalz und Salzsäure erhalten, in feinen weissen Nadeln krystallisirendes salzsaures Pentamidobenzol,  $C_6H(NH_2)_5 \cdot 3HCl$ .

Oxydirt sich in wässeriger Lösung bei Luftzutritt rasch. und noch viel veränderlicher ist die freie Base.

Mitgetheilte Versuche ergeben, dass das Verhalten der Nitrophenole und dasjenige ihrer Alkyläther zu Ammoniak nicht immer parallel geht.

Ueberraschend ist die Inactivität des Trinitroresorcins, weil ja dessen Aethyläther und auch das freie Dinitroresorcin im Gegensatz dazu mit Ammoniak leicht reagiren.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

#### 274. E. Drechsel: Pseudotriphenylmelamin.

(Eingegangen am 30. April.)

Im Jahre 1876 hat G. Gerlich<sup>1)</sup> in meinem Laboratorium eine krystallinische Substanz  $C_{18}H_{15}N_3$  dargestellt, welche mit den bekannten Triphenylmelaminen nicht identisch, sondern nur isomer ist und deshalb als Pseudotriphenylmelamin bezeichnet wurde; sie ist bei den neuerlichen Discussionen über die Constitution der Triphenylmelamine nicht berücksichtigt worden. Ich habe die Untersuchung derselben jetzt wieder aufnehmen lassen und werde seinerzeit über die gewonnenen Resultate berichten; Zweck dieser Zeilen ist nur, mir dieses Arbeitsfeld für einige Zeit zu sichern.

Leipzig, den 28. April 1888.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 270 ff.